dioctyl-sulfosuccinate やオレイン酸の硫酸化物がまったく帯電防止性を持っていない事実より、必ずしも必要な条件ではあるまい。

以上、CSA が帯電防止性がすぐれ、ASA がほとんど効果のないのは、界面活性剤分子の繊維に対する配向性が違うためであり、ASA のなかで、ただ一つ有効なリン酸エステルが帯電防止能を持っているのは CSA に類似した配向性をとるためと思われる。

3 総 括

1) 帯電防止効果には処理液のミセル状態が大きく影響する。2) 処理液の帯電防止剤濃度がふえるに従って繊維の表面抵抗は低下するが、CMC 付近で一度上昇し、再び低下する。3) 無機塩の併用効果は繊維表面に電導性を付与するのではなく、ミセル状態を変化させるためであり、帯電防止剤をなるべく塩析させるような、あるいはミセル分子量を大きくさせるような無機塩が好ましい。CSA の場合、NaCl は有効であるが、NaOH はまったく効果を示さない。4) 有機溶剤溶液で処理すると効果が少ないのは、一つの理由としてミセル分子量が小さいからである。5) 界面活性剤で処理した短繊維の水-ベンゼン層に対する移行性は、CSA : ベンゼン、ASA : 水であり、ASA のうちでジオクチルホスフェイトのみがベンゼン層あるいは水との界面であった。CSA

およびリン酸塩がすぐれた帯電防止能を示すのは、この配向性によることを知った。

昭和39年4月1日、日本化学会第17年会で講演。

本研究の発表を許可された当社関係各位に深謝する。

(昭和39年3月30日受理)

文 献

- 1) 丸茂, 油脂, **15**, Vol. 10, 84 (1962)
- 2) 佐々木, 染色工業, **11**, 636 (1963)
- 3) 山本, 角田, 難波, 油化学, **11**, 369 (1962)
- 4) 山本, 角田, 難波, 油化学, **11**, 464 (1962)
- 5) 山本, 角田, 難波, 油化学, **11**, 646 (1962)
- 6) 山本, 角田, 難波, 油化学, **12**, 365 (1963)
- 7) 山本, 角田, 難波, 工化, **66**, 1210 (1963)
- 8) 山本, 鈴木, 角田, 難波, 工化, **66**, 1516 (1963)
- 9) 山本, 角田, 難波, 油化学, **12**, 415 (1963)
- 10) 西, 今井, 笠井, “界面活性剤便覧” p. 138 (1960), 産業図書
- 11) 青木, 岩山, 葉誌, **79**, 526 (1959)
- 12) A.E. Henshall, *J. Soc. Dyer. Col.*, **76**, 525 (1960)
- 13) 後藤, 菅野, “実験化学講座” **7**, 界面化学 p. 135 (1956), 丸善
- 14) S.R. Palit, *J. Chem. Soc.*, **1954**, 2129
- 15) H. Kölbel, *Angew. Chem.*, **71**, 691 (1959)
- 16) M. Hayek, *Am. Dyestuff Rep.*, **43**, 368 (1954)
- 17) E.I. Valko, *Tex. Res. J.*, **29**, 210 (1959)
- 18) J.W.S. Hearle, *J. Text. Inst.*, **43**, 194 (1952); *ibid.*, **44**, 117 (1953)
- 19) E.I. Valko, *Mod. Textil. Mag.*, **38** (7), 62 (1957)
- 20) 辻, 高分子化学, **15**, 397 (1958)

ノ ー ト

ステリン-5, 6-オキシドの赤外線吸収スペクトル

山 田 富 司

神奈川県横浜市中区大角橋町

Infrared Absorption Spectra of Sterol 5,6-Oxides

Tomishi YAMADA

Kanagawa University (Kanagawa-ku Yokohama)

It has been reported that characteristic IR absorption bands of steroid 5,6-oxides are observed at $1035\sim1050\text{ cm}^{-1}$ and $870\sim875\text{ cm}^{-1}$. IR spectra of cholesterol- α -oxide, its acetate, cholesterol- β -oxide, its acetate, cholestan- $3\beta,5\alpha,6\beta$ -triol, its triacetate, stigmasterol-5,6 α -oxide, its acetate and stigmasterol-5,6 β -oxide acetate were compared. As a result, the above absorption bands at $1035\sim1050\text{ cm}^{-1}$ and $870\sim875\text{ cm}^{-1}$ were also observed in the spectra of the triol and triacetate. It was observed that characteristic absorption bands of sterol 5,6-oxides were $685\sim690\text{ cm}^{-1}$ (α,β ; 3-OH, 3-AcO), $716\sim720\text{ cm}^{-1}$ (α,β ; 3-AcO), $748\sim752\text{ cm}^{-1}$ (α ; 3-OH, 3-AcO), $784\sim786\text{ cm}^{-1}$ (β ; 3-OH, 3-AcO) and 798 cm^{-1} (α ; 3-OH).

1 緒 言

H.H. Günthard ら¹⁾は、ステロイド・オキシドの赤

外線吸収スペクトルを比較し、5,6-オキシド化合物には $1035\sim1050\text{ cm}^{-1}$ および $870\sim875\text{ cm}^{-1}$ に特性吸収のあることを報告している。著者はスチグマステリンの過酸

酸化についてききに報告²⁾したが、5,6 α -、5,6 β -オキシド、3 β , 5 α , 6 β -トリオールなどの赤外線吸収スペクトルを比較したところ、必ずしも上記の吸収が 5,6-オキシドの特性吸収とは考えられないのでコレステリン誘導体などについて、その赤外線吸収スペクトルを比較し、ステリン-5,6-オキシドの特性吸収を認めたのでその結果について報告する。

2 実験方法および結果*

2.1 コレステリン- α -オキシドおよびアセタート

コレステリン (mp 148~9°C) のエーテル溶液に過安息香酸-クロロホルム溶液を 0°C で反応させ、酢酸エチルより再結晶して mp 137~140°C のコレステリン- α -オキシドを得た。このオキシドをクロロホルムに溶解し 5%塩酸-氷酢酸溶液で処理して得た粗クロルヒドリンをピリジン-無水酢酸でアセチル化し、酢酸エチル-メタノールより数回再結晶して mp 186~7°C, $[\alpha]_D^{25}$ -26° (c, 0.98) (文献値, mp 191°C, $[\alpha]_D$ -27°) の 6 β -クロロコレスタン-3 β , 5 α -ジオール-3-アセタートを得た。このクロルヒドリン-モノアセタート 1g を 5%エタノールカリ液 30 ml と 2 hr 煮沸して得た粗オキシド (mp 138~141°C) をメタノールより数回再結晶してコレステリン- α -オキシドを得た。mp 141~142°C, $[\alpha]_D^{19.5}$ -45° (c, 1.00) (文献値, mp 142.5°C, $[\alpha]_D$ -46°)。

α -オキシド 1g をピリジン 20 ml に溶解し無水酢酸 2 ml を加え 60°C に 30 min 加熱後室温に一夜放置してアセチル化し、メタノールより再結晶してコレステリン- α -オキシド-アセタートを得た。mp 98~9°C, $[\alpha]_D^{19.5}$ -46° (c, 1.01) (文献値, mp 101°C, $[\alpha]_D$ -46°)。

2.2 コレスタン-3 β , 5 α , 6 β -トリオールおよびアセタート

トリオールは Fieser ら³⁾の方法によって合成した。コレステリン 8g に 98%ギ酸 80 ml を加え 70~80°C に 6 min 処理してギ酸エステルとし、30% 過酸化水素 8 ml を加え 20~30°C に 50 min かきませ、さらに 18 hr 放置してトリオール-ギ酸エステルを得た。このギ酸エステルをメタノール 240 ml, 25%水酸化ナトリウム水溶液 8 ml と 20 min 煮沸して粗トリオールを得た。メタノールより再結晶してコレスタン-3 β , 5 α , 6 β -トリオールを得た。mp 228~9°C, $[\alpha]_D^{20}$ +1° (c, 1.03) (文献値, mp 244°C, $[\alpha]_D$ +3°)。

コレスタン-3 β , 5 α , 6 β -トリオール 4g に無水酢酸 40 ml, パラトルエンスルホン酸-水化物 1.6g を加え、100°C に 30 min 処理してアセチル化し、得られた

粗トリアセタートをメタノール、つづいてエタノールより再結晶して、コレスタン-3 β , 5 α , 6 β -トリオール-トリアセタートを得た。mp 146°C, $[\alpha]_D^{25}$ -36° (ジオキサン, c, 1.105) (文献値, mp 149°C)。

2.3 コレステリン- β -オキシドおよびアセタート

β -オキシドは Fieser ら⁴⁾の方法によって合成した。mp 146°C のコレスタン-3 β , 5 α , 6 β -トリオール-トリアセタート 2.0g をエタノール (特級, 99.5 vol%) 80 ml に溶解し、水酸化カリウム (特級) 2.5g を加え、2 hr 煮沸し冷後エーテルを加え、水洗、乾燥、留去して、粗 β -オキシド 1.5g を得た。メタノールより数回再結晶して、コレステリン- β -オキシドを得た。mp 130°C, $[\alpha]_D^{20}$ +12° (c, 1.135) (文献値, mp 132°C, $[\alpha]_D$ +10°)。

β -オキシドを α -オキシドの場合と同様に処理して、

図-1 赤外線吸収スペクトル (その1)

* 融点は未補正。旋光度は特に示さないものについてはクロロホルム溶液。融点、旋光度の文献値は、すべて L.F. Fieser, M. Fieser, "Steroids", p. 214, 215, 220, 221 (1959), Reinhold の表によった。

コレステリン- β -オキシド-アセタートを得た。mp 110°C, $[\alpha]_D^{20} 0^\circ$ (c, 1.11) (文献値, mp 113°C, $[\alpha]_D -0.5^\circ$)。

図-2 赤外線吸収スペクトル (その2)

2.4 スチグマステリン-5,6 α -オキシドおよびそのアセタート, スチグマステリン-5,6 β -オキシド-アセタート

前報²⁾で報告した化合物で, おおの mp 152.5°C, $[\alpha]_D^{25} -36^\circ$ (ジオキササン); mp 142~143°C, $[\alpha]_D^{25} -3.2^\circ$ (ジオキササン); mp 142~143°C, $[\alpha]_D^{25} -13.5^\circ$ (ジオキササン) である。

2.5 赤外線吸収スペクトル

赤外線吸収スペクトルは KBr 錠剤法によった。各化合物の 680~1100 cm^{-1} の赤外線吸収スペクトルを図-1, 2 に示す。

H.H. Günthard ら¹⁾による 870~875 cm^{-1} の吸収はトリオールにも認められ, また, 1035~1050 cm^{-1} の吸収は, トリオールおよびトリアセタートにも認められる。ことに, ステロイドのアセタートでは, 1000~1050 cm^{-1} に大きな吸収があり, 後者の吸収がはっきりしない場合 (コレステリン- α -オキシド-アセタート) もある。

コレステリン, コレステリルアセタートおよび図に示す各化合物の吸収を比較すると, ステリン-5,6-オキシドの特性吸収として, つぎの吸収が認められる。

特性吸収	オキシドの配位	3-置換基
685~690 cm^{-1}	α, β	OH, アセタート
716~720 cm^{-1}	α, β	— アセタート
748~752 cm^{-1}	$\alpha, —$	OH, アセタート
784~786 cm^{-1}	$—, \beta$	OH, アセタート
798 cm^{-1}	$\alpha, —$	OH, —

終わりに, 実験に協力された三沢栄蔵氏, 稲吉範万氏, 持田由幸氏に深謝致します。

(昭和 39 年 4 月 3 日受理)

文 献

- 1) H.H. Günthard *et al.*, *Helv. Chim. Acta*, **36**, 1900 (1953)
- 2) 山田, 油化学, **11**, 335 (1962)
- 3) L.F. Fieser, S. Rajagopalan, *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 3938 (1949)
- 4) L.F. Fieser, M. Fieser, "Steroids", p. 198 (1959), Reinhold